

2211 2559 2600 2607 2629

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 02& 038 075 141 151 155 163 164 166 206 207 208 308 331 398 50&  
512 541 545 551 567

?T S2/9

2/9/1

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001608449

WPI Acc No: 1976-42857X/197623

Flame resistant polymer compsn - comprising a polymer of a nuclear and  
chain subst styrene mixed with a thermosetting (thermoplastic) resin

Patent Assignee: DAIICHI KOGYO KK (DAII )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 51047034	A	19760422				197623 B

Priority Applications (No Type Date): JP 74121780 A 19741021

Abstract (Basic): JP 51047034 A

Polymer compsn. comprises a mixt. of the prods formed (a) by  
polymerising (I) (b) to copolymer compsn. of (I) or (c) a compsn. in  
which (a) and (b) are mixed with a thermosetting resin or thermoplastic  
resin respectively. (where R1 and R2 are H or methyl; X is Br or Cl; n  
is 1-5; and m is 0 or 1). The flame retarder does not cause bleeding,  
and does not plasticize by addn. to it.

Title Terms: FLAME; RESISTANCE; POLYMER; COMPOSITION; COMPRISE; POLYMER;  
NUCLEAR; CHAIN; STYRENE; MIX; THERMOSETTING; THERMOPLASTIC; RESIN

Derwent Class: A13

International Patent Class (Additional): C08F-012/16; C08L-025/00;

C08L-067/06; C08L-071/00; C08L-101/00; C09K-003/28

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C; A07-A02; A07-A04; A09-A01

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 012 02& 03& 034 040 045 05& 055 059 062 063 231 311 312 473 532 536  
539 688

?T S3/9

3/9/1

&gt;&gt;&gt;Item 1 is not within valid item range

?T S4/9

4/9/1

DIALOG (R) File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008526631 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1991-030715/199105

XRAM Acc No: C91-013095

XRPX Acc No: N91-023776

Flame retardant co-polyamide moulding compsn. with good colour - contg.  
brominated polystyrene, metal-oxide or -borate and opt. fillers and  
elastomer

Patent Assignee: BASF AG (BADI ); BAIERWECK P (BAIE-I)

Inventor: BAIERWECK P; BLINNE G; KOETTING M

Number of Countries: 011 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 410301	A	19910130	EP 90113834	A	19900719	199105 B
DE 3924869	A	19910131	DE 3924869	A	19890727	199106
CA 2019904	A	19910127				199116
JP 3066755	A	19910322	JP 90198068	A	19900727	199118
EP 410301	B1	19941005	EP 90113834	A	19900719	199438
DE 59007375	G	19941110	DE 507375	A	19900719	199444
			EP 90113834	A	19900719	
ES 2060874	T3	19941201	EP 90113834	A	19900719	199504
JP 3068164	B2	20000724	JP 90198068	A	19900727	200040

Priority Applications (No Type Date): DE 3924869 A 19890727

Cited Patents: 1.Intl.Ref; EP 320725; EP 333457; JP 63139942

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 410301 A

Designated States (Regional): BE CH DE ES FR GB IT LI NL

EP 410301 B1 G 19 C08L-077/00

Designated States (Regional): BE CH DE ES FR GB IT LI NL

DE 59007375 G C08L-077/00 Based on patent EP 410301



(2,000円)

特 許 願

昭和49年10月21日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称

ナンネンセイ シウゴウタイソセイブツ  
難燃性の重合体組成物

2. 発明者

ネ ヤカワ シクニマツチロウ  
大阪府寝屋川市国松町32の13  
マキ ヒロ ヒサ  
牧 宏 久

3. 特許出願人

京都市下京区西七条東久保町55  
(350) 第一工業製薬株式会社  
代表者 國城 佳造

4. 添付書類の目録

- |             |     |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書   | 1 通 |
| (2) 図       | 1 通 |
| (3) 副 本     | 1 通 |
| (4) 出願審査請求書 | 1 通 |

(ほか 1名)

49.10.23  
出願第二

49-121780

方式  
審査

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-47034

③ 公開日 昭51. (1976) 4.22

② 特願昭 49-121780

② 出願日 昭49. (1974) 10.21

審査請求 未請求

(全 4 頁)

庁内整理番号

7333 48

6692 48

7442 45

7215 25

7342 45

6779 45

② 日本分類

25(1)A261.1

95 A02

26(3)B31

25(1)C31

25(1)D33

25(1)D6

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

C08L 101/00

C08L 25/00

C08L 67/06

C08L 71/00

C08F 12/16

C09K 3/28

C08L 101/00

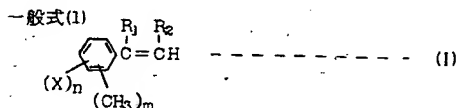
C08L 25/00

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性の重合体組成物

2. 特許請求の範囲



{ただし、式中R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>は水素またはメチル基、Xはブロムま  
たはクロル原子、n=1~5の整数、m=0.1を示す}

で示される単量体を重合せしめた重合体組成物(II)、もしくは(1)式で示される単量体と(1)と共重合可能な化合物との共重合組成物(III)をそのまま用いるか、または(II)、(III)をそれぞれ熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂に混合して用いることを特徴とする難燃性の重合体組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は難燃性をもつ重合体組成物に関するものである。更に詳細には、樹脂のもつ特質を劣化させることなく、すぐれた難燃性を保持する難燃性の重合体組成物に関するものである。

最近、工業の急速な発達に伴い、有機合成高分子物質も多岐にわたり、装飾品、建材、日用品、構築物、構築物および工業用断熱材等に使用されるに至っている。

しかるに、一般に有機合成高分子物質は可燃性質を持っており、一旦着火し燃焼すれば、その危険度は想像を絶するものである。

したがって、可燃性樹脂に対しても樹脂の本来の優れた性質を保

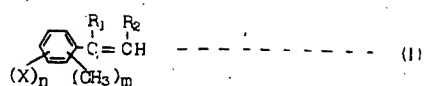
持し、可燃性質を伴わないことが要求され、可燃性樹脂の難燃化研究が種々の方面で行われている。

例えば、特公昭37-5739号には1,1,2,2-テトラブロムエタン、1,2-ジクロル-1,2,3,4-テトラクロルエタン、1,2-ジブロムエタン、特公昭41-20216号には2-クロル-1,2,3,4-テトラブロムブタン等のハロゲン化炭化水素が記され、また、特公昭35-7089号には2,3-ジブロムプロパノール-1のアセタールまたはエーテル等が熱可塑性樹脂の難燃剤として知られている。

しかしながら、これらのものは工業的に欠点をもつものである。すなわち、これらの難燃剤は樹脂に対して多量に加えねばならないもの、UL規格(Underwriters Laboratories, Inc. の家庭用品規格)の94V-0または94V-1のテストに合格させる事が困難なもの、耐候性が悪く成形後時間の経過とともに着色し劣化現象を生じるもの、価格的に見て実用に適さないもの、難燃化剤を樹脂に混入し、均一な組成物の軟化点がもとの樹脂のそれよりも低くなるもの、樹脂の衝撃値が低下するもの等完全な製品をうる事は困難である。

本発明者等は、難燃性樹脂組成物に関して種々研究を重ねた結果、上記で述べた欠点を全くもたず、樹脂本来の持っている物理的性質を損わず、上記公知物質とは異なる新規高分子量物質である難燃剤およびそれを含む難燃性樹脂組成物を発見するに至った。

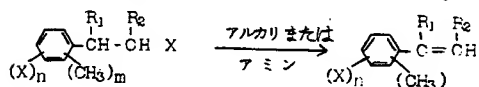
本発明はこの目的を達成するために、一般式(1)



{ただし、式中  $\text{R}_1, \text{R}_2$  は水素またはメチル基、 $\text{X}$  はブロムまたはクロル原子、 $n=1-5$  の整数、 $m=0.1$  を示す}

で示される単量体を重合せしめた重合体組成物(II)もしくは(I)式で示される単量体と(I)と共重合可能な化合物との共重合体組成物(III)をそのまま重合樹脂体として用いるか、または(II)、(III)に示した重合体組成物を難燃剤として、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂中にねりこみ等の操作にて混入させることを特徴とする難燃性樹脂体を構成するものである。

さて、本発明モノマーの製法は次式に示すごとく、アルキルベンゼンのハロゲン化物を適当な溶媒中でアルカリまたはアミンで脱ハロゲン化水素反応を行うことにより得られるものである。



かくしてできた一般式(I)に示される単量体としては多くのものがあるが、工業的に有用なものとして、例えばジブロモスチレン、ジクロロスチレン、モノメチルジブロモスチレン、モノメチルジクロロスチレン、ジブロモ $\alpha$ -メチルスチレン、ジクロロ $\alpha$ -メチルスチレン、ジブロモ $\beta$ -メチルスチレン、ジクロロ $\beta$ -メチルスチレン、トリブロモスチレン、トリクロロスチレン、モノメチルトリブロモスチレン、モノメチルトリクロロスチレン、トリブロモ $\alpha$ -メチルスチレン、トリクロロ $\beta$ -メチルスチレン、ペンタブ

ロモスチレン、ペンタクロロスチレン等があげられる。

化性樹脂としてフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルギッド樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ケイ素樹脂、ウレタンフォームおよびウレタン樹脂等であり、更に、熱可塑性樹脂とは、ポリエチレン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、ポリプロピレン、ポリブテン、石油樹脂、メタアクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂およびポリカーボネイト樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂等である。

本発明で得られた共重合体難燃剤は、使用する樹脂に対してハロゲン含量が2~50重量%が効果的である。好ましくは例えばポリスチレン樹脂に対して8~20重量%が最適である。

樹脂に対するハロゲンの含量が増大すると、有機物質の特徴がうすれ、無機物的性質となり、樹脂本来の特徴を保持しなくなるものである。

また、難燃性組成物を配合する方法は任意であるが、例えば両者を熔融して混合する方法をとる場合、または被添加樹脂体に機械により練り込む方法がとられることがある。

また、本発明の難燃性重合体とポリ塩化ビニルのような通常の難燃性重合体を併用すること、および本発明の反応型モノマーと添加型ポリマーを併用することもできる。

通常、樹脂やゴムに添加される安定剤、滑剤等の添加剤を添加してもよい。また、ガラス繊維、その他の繊維で補強したり、発泡剤を加えて発泡剤とすること、通常の充填剤を加えることなども可能である。更に、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  その他の難燃助剤を添加することもできる。

## 特開 昭51-47034 (2)

ロモスチレン、ペンタクロロスチレン等があげられる。

(I)の単量体のみよりなるホモポリマーを構成するには、このものを塊状重合、溶液重合、乳化重合およびけんたく重合等の一般の重合法により重合される。

次に(I)の単量体と共重合可能な不飽和結合を有する化合物としては、塩化ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタアクリル酸、メタアクリル酸メチル、無水マレイン酸、マレイン酸ビス2,3-ジブロモプロピルエステル、フマル酸ビス2,3-ジブロモプロピルエステルまたはそれらのモノエステル、アクリルニトリル、酢酸ビニル、酢酸アリルおよびビニルエチルエーテル、ブタジエン、ジメチルブタジエン、ヘキサクロロブタジエン、テトラブロモブタジエンおよびポリ1,2-ブタジエン、2,4,6-トリブロモフェニルアクリレート等である。

本発明による共重合体化合物の重合法は塊状重合、溶液重合、乳化重合およびけんたく重合等があるが、一般的によく用いられる溶液重合法を示すと次のようである。

式(I)なる化合物2~98部と共重合可能な不飽和基を持つた化合物を98~2部を芳香族系の溶媒に溶解させ、触媒にアゾビスイソブチロニトリルまたは過酸化ベンゾイルのようなラジカル発生を容易にするものを、単量体に対し0.01~1.0重量%加え、窒素ガス雰囲気下で反応温度80~100℃で数時間重合反応を行う。反応後共重合物に対して非溶媒であるメタノールのようなアルコール溶媒に反応物を加え、共重合物を析出させる。

ついで、溶媒と共重合体を分別し、共重合体を乾燥してうる。

次に、本発明の難燃性重合体を練り込む対象となる樹脂は、熱硬

本発明で得られた高分子量の難燃剤は現在一般に難燃剤として使用されているテトラブロモブタンおよびヘキサブロモベンゼンのような単量体化合物とは異り、分子量はるかに大きい。本発明による高分子物質は重合または共重合しているため、その分子量は少なくとも10000以上と考えられる。そのため結晶性の高い樹脂、例えばポリプロピレン樹脂に添加した場合、樹脂との相容性が良く、また、樹脂を高温に長時間放置しても難燃剤が樹脂表面にブリードすることなく、また、添加量を若干多くしても極度に樹脂の衝撃値を低下させたりすることがない。しかし、ヘキサブロモベンゼン、テトラブロモブタン等は樹脂に添加したその瞬間は難燃性が良いが、しかし、樹脂を前記と同様に高温で長時間放置すると、難燃剤が樹脂表面に遊離し、また、難燃性も低下する。また、樹脂の衝撃試験値を極度に低下させるものである。殊に電気製品が可燃性防止のため注目されているUL規格UL-94法による難燃性効果、すなわち、UL-94V-0またはUL-94V-1を求めようとする、使用する樹脂に対してかなりの臭素または塩素原を樹脂に添加する必要がある、このために上記で述べたように樹脂にかなりの難燃剤を添加する必要がある。現在よく使用されているテトラブロモブタン、ヘキサブロモベンゼンなどは、樹脂に多量に添加してもUL-94V-0またはUL-94V-1を実際に得ることは不可能である。

これは、このような難燃剤を樹脂に多量に添加すると樹脂は難燃剤により可塑化され、軟化しやすくなり、同時に樹脂に対して難燃剤の相溶性が悪く、樹脂の衝撃値が極度に低下し、目的とするものは容易に得られないのが現状である。これに対して本発明の

高分子重合体組成物は、本来樹脂であるため、樹脂に添加してもその樹脂体を可塑化することは全くなく、しかも、その樹脂の燃焼においては炭化状態であり、UL-94V-1またはV-0の規格を容易に合格することが可能である。

次に、本発明の実施例をあげて説明するが、使用され得る各化合物を枚挙してそれぞれ説明することは煩瑣であり、かつ、ほぼ同様の効果が得られる事実を鑑み、典型的な数例をもって実施例とする。なお、本発明で「部」とは「重量部」という。

#### 実施例1

攪拌機、遠流冷却器、温度計および窒素ガス導入管を付した四ツ口フラスコに、モノブロモスチレン100部、トルエン溶液200部および触媒として過酸化ベンゾイル0.1部を加えて、窒素ガスを導入しながら反応温度90~100℃で10時間重合を行う。重合終了後メタノール1000部に重合溶液を移し、白色の粉末重合物を析出させる。ついで、溶媒と重合物を分離し、重合物を充分乾燥する。重合物を25℃トルエン溶液で粘度測定を行い、極限粘度を測定した結果、 $[\eta]=0.979$ であった。更に、この重合体をロール温度150℃の熱ロールを用いて練り込みを行い、ASTM-D-635の試験法による試験片を作製し、燃焼試験を行った結果、不燃性を確認した。本実施例によって本発明に示す一般式(1)の単量体のみよりなるホモポリマーの難燃性を確認した。

#### 実施例2

スチレン60.0部、アクリロニトリル25.0部、ジブロモスチレン15.0部、ターシャリードデシルメルカプタン0.25部、

フラスコにトリブロモスチレン10部、ビス(2,3-ジブロモプロピル)マレート5部、トルエン溶液15部および過酸化ベンゾイル0.015部を加え、窒素ガスを導入し、反応温度80℃で約5時間重合反応を行う。重合が進むに従って反応溶液は粘稠になる。反応後、70部以上のメタノール溶液中に重合した溶液を徐々に加えると、共重合物が白色粉末で析出し得られる。得られた共重合体をメタノールでよく洗浄し、粉末とメタノール溶液とを分別し、粉末の共重合体物をよく乾燥する。スチレン重合体100部に上記で得た共重合体を5部加え、熱ロールを用い、140~150℃で5分混和した。ついで、得た配合物を140~150℃、150気圧で3分間プレスした後、冷却用スクリープレスにかけ、冷却用スクリープレスより取り出しされたプラスチックシートをASTM-D-635-56T記載の方法に従って切断し、試験体(127×12.7×1.5mm)を調整し燃焼試験を行った。

評価に用いたASTM-D-635にて共重合体無添加物の試験を行った。これらの結果は下記のようなものである。また、この共重合体を添加した樹脂について衝撃試験をJIS-K-6871に従って行い、ブリード試験も行った。ブリード試験法は次のごとくである。すなわち、上記で成形した樹脂板を100×150×1.5mmに切断し、100℃の電気恒温器に30日間放置し、樹脂表面を脱脂綿でいぬいで、粉末上のものを取りのぞき、その樹脂板の減量を測定する。

評価としては、減量0%では難燃剤が表面にブリードしなかったことになり、減量100%では完全に表面に難燃剤がブリード

特開 昭51-47034 (3)

不均化ロジン酸のカリウム塩の15%水溶液2.0部(固形分として)、水300部の混合物を反応容器に仕込み、N<sub>2</sub>気流下にかきまぜながら昇温し、48℃になった時にまず硫酸第一鉄0.015部、エチレンジアミン4酢酸のナトリウム塩0.06部を水10部に溶解した溶液を添加し、ついで、50℃になった時にジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.4部を添加し、2時間反応させた。重合率は95%であった。2,6-ジターシャリーブチルパラクレゾール1.0部を添加したのち、常法により食塩と硫酸で凝固し、水洗、乾燥することによって目的の樹脂粉末Aを得た。この樹脂のBr含量を測定した結果8.8%であった。

Aを三口フラスコに入れ、N<sub>2</sub>を吹込みながら加熱し、流出ガスをKOH水溶液中に導き、KOH濃度を追跡して行ったところ、300℃に三口フラスコを加熱してもKOHの濃度は変化しなかった。その結果Aは300℃でもHBrの発生は認められないことを確認した。

次に、A 100部、三酸化アンチモン5部を均密に混合し、シリンダ温度200℃にコントロールされた射出成形機で12.7×1.27×0.63mmのテストピースを成形し、ASTM-D-635-65に従って燃焼試験を行った結果、不燃性を確認した。本実施例にて、本発明に示す一般式(1)の単量体と(1)と共重合可能な化合物との共重合体組成物をそのまま用い此組成物の難燃性を確認した。

#### 実施例3

攪拌機、温度計、遠流冷却器および窒素導入管の付いた四ツ口

したことになるものである。

比較例として、ヘキサプロモシクロデカンを難燃剤として使用した樹脂片で行った結果を第1表に示す。

第1表

使用難燃剤	添加量 (樹脂100部 に対して)	燃焼試験	衝撃試験	ブリード試験
共重合体	5部	NB	15 <small>kg/cm</small>	0.0%
ヘキサプロモシクロデカン	5部	NB	5	95
無添加	0	B	15	—

(注) NB: Non burn (燃焼せず)

B: Burn (燃焼)

第1表より明らかなように、衝撃試験において無添加と匹敵する成果をえ、しかも、難燃性は良好であり、ブリード試験で表面にブリードしなかったことを確認した。

#### 実施例4

実施例3に準じて下に示す第2表のように共重合物を合成し、第2表に示す樹脂に練り込み、燃焼試験を行った。

なお、燃焼試験はASTM-D-635を用い、評価NB、Bの表示は実施例3と同じ。括弧内の値は盲検値で数字は燃焼速度を示す。また、衝撃試験はJIS-K-6871を用い、括弧内は盲検値である。また、単量体(1)、単量体(2)、樹脂量と難燃剤量の比率の欄の括弧内の数値は使用量を示す。

第 2 表

No.	反 応		重 合 条 件	共 重 合 物		使用樹脂	樹脂量 / 乾熱重量	ハロゲン 全量	燃焼試験	衝撃値	ブリード 試 験
	単量体 (1)	単量体 (2)		収量	ハロゲン含量						
1	プロモステレン (100)	ビスジプロモプロ ビルマレート(100)	N <sub>2</sub> 中、反応温度 80℃, 8hrs	95	Br: 52.0	ポリエチレン (高密度)	(100)/(20)	Br: 2.67	NB (B 7.5)	24 (25)	0.0
2	ジプロモステレン(100)	アクリルニトリル(10)	N <sub>2</sub> 中、" 80℃, 6hrs	97	Br: 55.5	ポリ プロピレン	(100)/(10)	Br: 5.04	NB (B 6.5)	20 (24)	0.0
3	クロロステレン (100)	アクリルアミド(10)	N <sub>2</sub> 中、" 80℃, 6hrs	98	Cl: 23.3	ナイロン66	(100)/(10)	Cl: 2.11	NB (B 3.0)	4 (4)	0.0
4	ジクロロステレン(100)	アクリル酸メチル(5)	N <sub>2</sub> 中、" 80℃, 6hrs	98	Cl: 39.0	ポリエチレン (高密度)	(100)/(10)	Cl: 6.50	NB (B 7.5)	27 (25)	0.03
5	プロモステレン (100)	塩化ビニル (100)	N <sub>2</sub> 中、" 40℃, 30hrs	97	Br: 21.8 Cl: 28.4	ポリステレン	(100)/(10)	Br: 1.98 Cl: 2.58	NB (B 7.2)	13 (15)	0.0
	"	"	"	"	"	ABS 樹脂	(100)/(15)	Br: 2.84 Cl: 3.70	NB (B 3.0)	30 (32)	0.0
6	プロモステレン (100)	アクリル酸 (10)	N <sub>2</sub> 中、反応温度 80℃, 7hrs	96	Br: 55.4	ポリカー ボネイト	(100)/(13)	Br: 6.37	NB (B 2.0)	90 (100)	0.0
7	ジプロモステレン(100)	ビスジプロモプロ ビルマレート(50)	N <sub>2</sub> 中、" 80℃, 7hrs	98	Br: 61.1	ポリステレン	(100)/(20)	Br: 10.16	NB (B 7.2)	13 (15)	0.0

## 実施例 5

実施例 4 の中の No. 1 で得られた共重合体 (プロモステレン 100 部とビスジプロモプロビルマレート 100 部の共重合体で Br% は 52.0% のもの) 10 部とポリエーテル GP3000 (第一工業製薬株式会社製品名で、内容はグリセリンに PO を付加重合させて分子量 3000 としたもの) 100 部、スタリナスオクトエート 0.5 部、ダブコ (Houdry Process 社製品で、内容はトリエチレンジアミン) 0.3 部、シリコン L-520 (Union Carbide 社商品で、内容はシリコンオイル系整泡剤) 2.5 部、水 5 部を 23±1℃ ではげしく均一に攪拌し、ついで、TDI-80 (2,4 トリレンジイソシアナート: 2,6 トリレンジイソシアナート = 80:20 のもの) 8.7 部、フレオン (Du Pont 社製品で、内容はモノフロロトリクロロメタン) 5 部を加えて、更に激しく攪拌を 10 秒間つづけて上蓋のない箱の中に流し込む。約 2 分程度で発泡が完全に終る。ついで、120℃ の乾燥機の中へこの発泡体を約 10 分間放置し、キュアリングを行う。その後発泡体を ASTM-D-1692 に示された 1.3×5×15 cm の試験片を作成し、燃焼試験を行った。その結果、不燃性を確認した。

## 実施例 6

不飽和ポリエステル樹脂 100 部に実施例 4 の中の No. 2 で得られた共重合体 (ジプロモステレン 100 部とアクリルニトリル 10 部を共重合させたもので、共重合体中の Br% は 55.5% である) 20 部、ナフテン酸コバルト水溶液 0.5 部およびレーブチルパーオキシド 5 部を加え、均一に混合し、成形板上に樹脂液を流した。